#### MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR ELEMENT

Publication number: JP8097193 (A)

Publication date: 1996-04-12

Inventor(s): CHIENNHENGU CHIU; UONNCHIEN TSUANGU

Applicant(s): AT & T CORP

Classification:

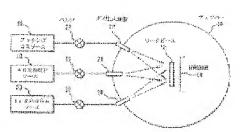
- international: C23F4/00; C30B25/02; H01L21/20; H01L21/203; H01L21/205;

H01L21/302; H01L21/3065; C23F4/00; C30B25/02; H01L21/02; (IPC1-7): H01L21/3065; C23F4/00; H01L21/203; H01L21/205

- European; C30B25/02; H01L21/20B Application number: JP19950045049 19950 210 Priority number(s): US1994019693 0 19940215

# Abstract of JP 8097193 (A)

PURPOSE: To perform etching having compatibility with the following growing steps in the same reaction vessel by performing a pulse-mode etching of the surface of a III-V compound semiconductor by the reactive gaseous chemical medium, containing chlorine as the etchant species CONSTITUTION: A workpiece 12 to be processed is mounted in a chamber 10. The front surface of the workpiece 12 contains III-V compound semiconductor material. This surface material is made to be GaAs or InP. The surface of the workpiece 12 is heated by a heater 14. An etching step and a growing step are performed in a reaction vessel. For executing the etching and growing processes, a gas is introduced from an etching gas source 16, an As or P source 18 and In or Ga source 20 into the chamber 10 through injectors 22, 24 and 26, respectively.; The active chlorine constitutes the effective etchant species, such as GaAs or InP. The etching of the workpiece 12 is performed in the pulse mode.



Also published as:

JP3258847 (B2)

US5407531 (A)

EP0667638 (A2) EP0667638 (A3)

EP0667638 (A3) EP0667638 (B1)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-97193

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51) Int.Cl.6 識別記号 庁内整理番号 FΙ 技術表示箇所

H 0 1 L 21/3065

C 2 3 F 4/00 H 0 1 L 21/203 A 9352-4K

M 9545 - 4M

H 0 1 L 21/302

Ν

審査請求 未請求 請求項の数16 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-45049

(22)出願日

平成7年(1995)2月10日

(31)優先権主張番号 196930 (32)優先日 1994年2月15日

(33)優先権主張国 米国(US) (71)出願人 390035493

エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーシ

ョン

AT&T CORP.

アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨ ーク ニューヨーク アヴェニュー オブ

ジ アメリカズ 32

(72)発明者 チエンーヘング チウ

アメリカ合衆国、08884 ニュージャージ ー、スポッツウッド、マナー ブールバー

F 4

(74)代理人 弁理士 三俣 弘文

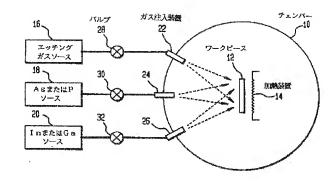
最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 半導体素子の製造方法

# (57) 【要約】

【目的】 同一の反応容器内で実行されるような後続の 成長ステップと適合性を有するよう、エッチングできる 半導体素子の製造方法を提供する。

【構成】 III-V族の化合物半導体基板の表面は、 活性状態の塩素をエッチャント種として含有する反応性 ガス状化学媒体によりチェンバー内でエッチングされ る。このエッチングは、いわゆるパルスモードで行われ る。このパルスモードとは、エッチャント種が反応容器 内に導入され、その後、エッチャント種の反応容器内へ の導入が中断されることが繰り返されるものである。こ のエッチャント種の注入の中断の間、化合物半導体内の I I I 族元素の種の表面移動は、その基板の表面を平滑 にするのに役立つ。さらに、本発明によれば、III族 の元素の種が各エッチング期間の間、導入される。この 種の導入がエッチングプロセスによる平面の平滑さを促 進する。



1

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 反応容器(10)内に、III-V族半導体材料から形成された表面部分を有するワークピース(12)を配置するステップと、

(B) 前記表面部分をパルスモードでエッチングするステップと、

このパルスモードは、エッチャント種を含有するガス を、前記反応容器(10)内に導入する期間と、前記ガスの導入を中断する期間とを交互に繰り返し、

(C) 前記エッチング期間の間、前記反応容器(10)内に前記材料の表面部分に沿って移動可能なIII族元素を含有するガスを導入するステップと、

(D) 前記パルスモードエッチングの後、前記同一の反応容器(10)内で、インシチュに半導体材料の層を前記エッチングされた表面上に成長させるステップと、からなることを特徴とする半導体素子の製造方法。

【請求項2】 前記エッチングステップの間、前記反応容器(10)内の圧力は、0.0001トールであることを特徴とする請求項1の方法。

【請求項3】 前記エッチャント種は、塩素を含有する 20 ことを特徴とする請求項2の方法。

【請求項4】 前記エッチャント種を含有するガスは、AsCl3、Cl2、、HCl、PCl3からなるグループから選択されたガスを含有することを特徴とする請求項3の方法。

【請求項5】 前記エッチャント種を含有するガスは、前記エッチング期間の間、前記反応容器内に導入されて、エッチング速度は、 $0.1\sim3.0\,\mu\,m$ /時であることを特徴とする請求項4の方法。

【請求項6】 前記(C)ステップのIII族元素は、Inであることを特徴とする請求項5の方法。

【請求項7】 前記 I n含有ガスが、前記反応容器内に 導入される速度は、エッチャント種含有ガスが反応容器 内に導入される速度の最大0.4倍であることを特徴と する請求項6の方法。

【請求項8】 前記パルスモードの中断期間は、約5秒間であることを特徴とする請求項7の方法。

【請求項9】 前記半導体材料は、GaAsとInPからなるグループから選択されることを特徴とする請求項8の方法。

【請求項10】 前記半導体材料は、GaAsで、前記 反応容器内のワークピースの表面近傍の温度は、500 ~650℃の範囲内にあることを特徴とする請求項9の 方法。

【請求項11】 前記温度は、約550℃であることを 特徴とする請求項10の方法。

【請求項12】 前記半導体材料は、InPで、前記反応容器内のワークピースの表面近傍の温度は、500~600℃の範囲内にあることを特徴とする請求項9の方法。

【請求項13】 前記温度は、約520℃であることを 特徴とする請求項12の方法。

【請求項14】 前記In含有ガスの反応容器内への導入は、前記パルスモードの最後のエッチング期間の終了前少なくとも数秒の間に終了することを特徴とする請求項9の方法。

【請求項15】 前記最後のエッチング期間の終了後、このエッチングされた表面部分上の層の成長開始前に、 III族の元素を含有するガスが、前記反応容器内に導入されて、前記表面部分を安定化させることを特徴とする請求項14の方法。

【請求項16】 エッチャント種が、前記反応容器内に 導入されない期間、ガス状成分が反応容器内に導入され、前記表面部分上に半導体材料層が成長され、その厚 さは、直前のエッチング期間と後続のエッチング期間の 各々でエッチングされた材料の厚さ以下であることを特 徴とする請求項15の方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、化合物半導体素子の製造方法に関し、特に、III-V族半導体の表面を反応性化学媒体にさらすことにより、エッチングを行う方法に関する。

[0002]

30

【従来技術の説明】多くの半導体素子の製造シーケンスにおいて、半導体素子の表面に層を堆積する前に、露出した表面をエッチングすることがしばしば必要となる。例えば、このエッチングは、エピタキシャル層がIIIーV族半導体の表面に形成される前に行われる。このようなIII-V族半導体層は、電子素子、あるいは、光学素子を形成するために、通常用いられる。このようなエッチングは、成長が行われるべき表面から汚染物を取り除くために行われ、それにより、成長層が良好な品質となり、その結果得られた素子が優れた性能を示すことを確保するために行われる。

【0003】スループットを向上し、エッチングされた (クリーンな) 表面が汚染される機会を最小にするため に、このような素子の製造シーケンスにおいて、同一の 反応容器内 (インシチュ (in situ)) で、成長する工 40 程を連続的に行うことが好ましい。そして、実際、様々 な工夫が行われ、従来の成長反応容器のチェンバー内 で、III-V族の半導体材料をインシチュで連続的に エッチングし、成長させている。

【0004】化学線エピタキシー(chemical beam epit axy: CBE)は、既に公知のもので、特に、単結晶半導体基板の表面上にエピタキシャル層を成長させる様々に応用できる技術である。このCBEプロセスにおいては、ガス状の化学物質がチェンバー内に導入され、加熱した半導体表面の上に向けられて、その表面上にエピタ キシャル層を生成する。

【0005】これまででは、例えば、CBE成長反応容器のチェンバー内でIII-V族半導体材料をインシチュで連続的にエッチングし、成長させる試みが行われてきた。しかし、これまでの様々な試みは、反応容器内で行われる成長条件に適合するようなエッチング方法は、通常、充分に平滑なエッチング表面を生成できない、という点で欠点があった。特に、インシチュでのエッチングプロセスによる表面の凹凸は、後続の成長プロセスにとっては、不満足な表面しか形成できない。

### [0006]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、同一の反応容器内で実行されるような後続の成長ステップと適合性を有するような条件でエッチングを行うことができる半導体素子の製造方法を提供するものである。特に、本発明の目的は、化合物半導体材料をエッチングするのに用いられるようなエッチング技術を提供することである。従って、本発明の目的が実現された場合には、実際に重要となる様々な I I I – V族半導体素子の品質を改良し、その製造コストを低下させることができる。

# [0007]

【課題を解決するための手段】本発明の一実施例によれば、III-V族の化合物半導体基板の表面は、活性状態の塩素をエッチャント種として含有する反応性ガス状化学媒体によりチェンバー内でエッチングされる。このエッチングは、いわゆるパルスモードで行われる。このパルスモードとは、エッチャント種が反応容器内に導入され、その後、エッチャント種の反応容器内への導入が中断されることが繰り返されるものである。このエッチャント種の注入の中断の間、化合物半導体内のIII族の元素の種の表面移動は、その基板の表面を平滑にするのに役立つ。さらに、本発明によれば、III族の元素の種が各エッチング期間の間、導入される。この種の導入がエッチングプロセスの平滑さを促進する。

# [0008]

【実施例】図1において、本発明のエッチング/成長システムは、従来の反応容器であるチェンバー10を有する。同図に示したシステムは、CBE反応容器を有する。処理されるベきワークピース12がチェンバー10内に搭載される。ワークピース12の少なくとも左側、すなわち、前面は、III-V族化合物半導体材料を含有する。この実施例においては、この表面材料は、GaAs、あるいは、InPとする。

【0009】本発明により実行されるエッチングは、ブランケット状(一様状態)で、マスクされていない表面全体に対し行われるか、あるいは、パターン化された表面の特定のマスクされていない部分にのみ選択的に行われる。後者の場合、二酸化シリコンのパターン化層がIII-V族半導体材料を選択的にマスクする適当な耐エッチング材料を構成する。

4

【0010】本発明によれば、ワークピース12の平滑であるが汚染された前面が、後続の成長ステップを行うために、まず、エッチングされる。この後続のステップは、このエッチングされた表面上にエピタキシャル層を成長させることである。本発明のエッチングステップは、表面の汚染物を除去し、そして、このエッチングされた表面が非常に平坦でミラー状の最終表面となり、そしてこの高品質のエピタキシャル層がその上に成長するようにして行われる。

10 【0011】このCBE反応容器は、チェンバー10内に加熱装置14を有する。この加熱装置14により、ワークピース12の表面は、加熱され、この反応容器内でエッチングステップと成長ステップとが行われる。ちなみに、このエッチングステップと成長ステップの間、チェンバー10内の圧力は、約0.0001トール(Torr)以下に保持される。

【0012】エッチングと成長プロセスを実行するために、ガスがエッチングガスソース16、AsまたはPソース18、InまたはGaソース20から、それぞれ、ガス注入装置22、24、26を介して、チェンバー10内に導入される。このガス注入装置22、24、26は、ガスをワークピース12の前面に向けるよう配置されている。

【0013】この3個のエッチングガスソース16、AsまたはPソース18、InまたはGaソース20の各々は、従来の制御バルブを有するガスラインを介して注入器に接続されている。このバルブ28、30、32は、それぞれ、エッチングガスソース16、AsまたはPソース18、InまたはGaソース20からのガス流がチェンバー10内に入り、そして、ワークピース12の表面に当たるよう制御している。

【0014】エッチングステップの間、このエッチングガスソース16は、ワークピース12のIII-V族材料表面をエッチングするために、チェンバー10内にガスを供給する。次の成長ステップの間、AsまたはPソース18は、ワークピース12のエッチングされた表面上に成長すべき半導体材料の第V族の元素からなるガスを供給する。そして、InまたはGaソース20は、エッチングステップの間、エッチング処理の平滑さを増強するようなガス状成分を供給し、ワークピース12の表面上に成長されるべきIII-V族材料の他の成分を有するガスを供給する。

【0015】以下の説明においては、本発明によりエッチングされ、成長されるべき III-V族の半導体材料は、GaAs、あるいは、InPの何れかの(100)表面を有する。もちろん、本発明は、GaP、あるいは、InAsのような他のIII-V族半導体材料にも適用可能である。

【0016】活性塩素は、GaAs、あるいは、InP 50 のような有効エッチャント種を構成する。例えば、エッ

チングガスソース16は、PC13、AsC13、C1 2、HC1のようなガス源を有する。これらのガスは、 必要なエッチャント種を提供する。

【0017】 GaAsをエッチングする際のチェンバー 10内のワークピース12の前面近傍の温度は、約500~650℃の範囲内に維持される。InPをエッチングする際には、約500~600℃で、GaAsの場合には約550℃で、InPの場合には約520℃である。

【0018】このエッチングステップの間、バルブ28 10 を制御して、エッチングガスソース16からチェンバー 10 へガス注入装置 22 を介したエッチングガスの流れ を制御する。チェンバー10 に供給されるガス量は、ワークピース12 をエッチングする速度が約 $1\mu$ m/時と なるよう調整される。しかし、実際問題としては、0.1 1  $\sim 3.0$   $\mu$ m/時のエッチング速度が採用される。

【0019】エッチングステップの間、ガス状成分がInまたはGaソース20からチェンバー10内に導入される。この実施例の場合、InまたはGaソース20は、Inをチェンバー内に供給する。ガス状のInは、トリメチルIn(trimethyl-indium)から、あるいは、従来の元素放出セルの何れかから供給される。多くの場合、チェンバー10内にガス注入装置26を介して導入されるIn含有ガス量は、ガス注入装置22よりチェンバー10内に導入されるエッチングガスの最大約0.4倍(この実施例では、約0.1倍)となるよう制御される。エッチングステップの間、Inガスを供給する目的を次に述べる。

【0020】本発明によれば、GaAs製、あるいは、InP製のワークピース12のエッチングは、パルスモ 30ードで行われる。例えば、エッチングは、パルブ28とパルプ32の両方を約5秒間開放状態にして行われる。その後、このエッチングは、同じく約5秒間、パルプ32を閉鎖状態にして一次的に中断する。実際には、約5~10秒の範囲内でオンとオフを繰り返すことにより、前述の処理温度におけるGaAsを充分にエッチングできる。InPにおいては、約5秒間のオフ期間は、前述の処理温度に対し好ましいものである。処理温度が高くなれば、より短いオフ期間にして、第V族の元素種の過剰な損失を回避する。

【0021】このエッチングプロセスの後続のオンとオフのサイクルは、ワークピース12の表面が所望の厚さだけ除去されるまで繰り返し実行される。かくして、例えば、約 $0.2\mu$ mの全厚さを $1\mu$ m/時のエッチング速度で除去するためには、5 秒間のエッチングサイクルを、約144回オン、オフのエッチングサイクルを実行する必要がある。

【0021】前述のエッチングサイクルのオフ期間の間には、別のガスは、チェンバー10には導入されない。 このチェンバーの温度は、オフ期間の間、高温に維持さ 50 れる。そのため、原子は、このオフ期間の間、ワークピース12の表面から蒸発する。かくして、例えば、GaAs製の表面に対しては、As原子は、この表面から出て、後にGa原子が残り、このGa原子は、この高温度では比較的自由にワークピース12の表面に沿って移動する。そして、この移動中のGa原子は、前のエッチングに起因する表面のへこみを充填し、それにより、エッチングが次に再開されたときに、このへこみをさらに深くすることを阻止する。かくして、移動するGa原子に起因する平面化動作は、オン、オフのパルスモードのエッチングサイクルの中断期間、すなわち、オフ期間の間、起こることになる。InPについては、同様な平面化動作は、移動するIn原子により行われる。

【0022】ちなみに、各エッチングサイクルのオン期間の間、InまたはGaソース20からチェンバー10内へのInガスの導入は、この必要な平滑化反応を増強する。かくして、例えば、GaAs表面においては、導入されたIn原子は、表面活性剤(surfactant)として表面上を浮遊する傾向にあり、ワークピース12のバルク内には、決して入り込まない。さらに、In原子は、Ga原子よりもチェンバー10内の高温時に、より移動しやすいため、このIn原子は、エッチングサイクルのオン、オフの両方の期間の間、比較的容易に表面に沿って移動しやすい。このようなIn原子の移動は、自由Ga原子の前述の移動を促進して、ワークピース12の表面のエッチ溝をさらに深くすることを阻止できる。InP材料の表面に対しても、余分なInの導入は、平面化現象を促進する。

【0023】このパルスエッチングサイクルの最終局面で、Inガスのチェンバー10内への導入を中止する。この実施例においては、Inガスの供給を制御するバルブ32は、パルスモードのサイクルの最後の5秒間のエッチング期間の終了約2秒前に閉じる。このようにして、ワークピース12の表面上の余分なIn原子は、エッチングサイクルの終了直前に取り除かれる。かくして、ワークピースの最終エッチング表面は、自由In原子が実質的に存在しない。

【0024】従って、成長サイクルを開始する前に、第 V族の成分をチェンバー10内に導入して、エッチング 中の表面を安定化するのが好ましい。例えば、GaAs 製の表面においては、AsまたはPソース18からAs ガスがチェンバー10内にガス注入装置24を介して導 入されるのが好ましい。安定化する間、この注入された ガスは、As原子を提供し、このAs原子は、自由Ga 原子と結合して、エッチングされた後もワークピース1 2の表面上にとどまり、自由Ga原子をGaAsに変換 する。実施例においては、成長ステップが開始する前、 約10~30秒の間、Asガスをチェンバー10内に注 入すると、このエッチングされた表面を安定化させる。 InP表面においても、エッチングステップの終了後、

成長ステップの開始前に同様な安定化処理をPガスをチ エンバー10内に約10~30秒間注入することによっ て行われる。この安定化処理の間、P原子は、余分な自 由In原子と結合して、表面上に滞留して、InPを形 成する。GaAs、あるいは、InPの何れかのワーク ピースの場合には、この吹き付けられたガスは、GaA s層、あるいは、InP層の後続の成長の間、Asガ ス、あるいは、Pガスが注入される速度とほぼ同一の速 度でチェンバー内に導入される。従来技術による後続の 成長サイクルの間、バルブ30とバルブ32は、オープ 10 ン (オン) で、バルブ28がクローズ (オフ) 状態であ る。GaAs層を成長させるために、InまたはGaソ ース20を制御して、適当なガス状のGa含有成分を供 給し、AsまたはPソース18を制御して、適当なガス 状のAs含有成分を供給することは、従来技術において 公知である。InPを成長させるのと同様に、Inまた はGaソース20を制御して、適当なガス状のIn含有 成分を注入し、AsまたはPソース18を制御して、適 当なガス状のP含有成分を注入することも、従来技術で 公知である。

【0025】本発明により、チェンバー10内で実行された成長サイクルの後、さらに、従来の製造ステップがチェンバー10以外の場所で実行されて、特定の素子構造を形成するようワークピースを処理している。このよ

うな従来の付加的ステップには、光リソグラフエッチング、金属化処理、ダイシング、パッケージング、テスト等が含まれる。

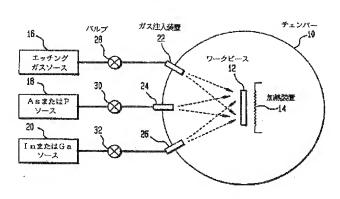
【0026】本発明の変形例としては、パルス状のエッチングサイクルにおける中断期間の間、AsまたはPソース18とInまたはGaソース20から、チェンバー10内にガス成分を導入して、エッチングされている材料の層をワークピースの表面に成長させることも考えられる。このような中断期間中において成長した層の厚さは、エッチング期間の直前、および、直後のエッチングにより除去される厚さ以下に制御される。実際問題としては、このエッチング期間の間に挟まれた成長ステップは、エッチングされた表面を平滑にするのに役立つ。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によりエッチングを行う装置の部分図。 【符号の説明】

- 10 チェンバー
- 12 ワークピース
- 14 加熱装置
- 20 16 エッチングガスソース
  - 18 AsまたはPソース
  - 20 InまたはGaソース
  - 22、24、26 ガス注入装置
  - 28、30、32 バルブ

[図1]



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H01L 21/205

H 0 1 L 21/302

В

(72)発明者 ウォンーチエン ツァング アメリカ合衆国、07733 ニュージャージ ー、ホルムデル、テイラー ラン 8